

На правах рукописи



Семенищев Владимир Сергеевич

**ФЕРРОЦИАНИДНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННОГО
ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ
И ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

Специальность 05.17.02 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных
элементов»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руко- кандидат химических наук, доцент

водитель: **Воронина Анна Владимировна**

Официальные **Ремез Виктор Павлович**

оппоненты: доктор технических наук, Заслуженный изобретатель России, НПО «Эксорб», директор

Марков Вячеслав Филиппович

доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий кафедрой физической и коллоидной химии

Ведущая орга- ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,
низация: г. Екатеринбург

Защита состоится «23» декабря 2013 года в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.09, созданного на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. МТ-301.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Автореферат диссертации разослан «22» ноября 2013 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук, профессор

 Леонид Федорович
Ямщиков

ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В современном мире состояние энергетики является одним из ключевых параметров благосостояния и процветания каждой из стран, при этом существование и дальнейшее развитие атомной энергетики в ближайшие десятилетия является неизбежным. Двумя основными проблемами атомной энергетики являются вопросы безопасности эксплуатации ядерных установок и проблемы обращения с радиоактивными отходами (РАО). Даже полный отказ от атомной энергетики не снимет проблемы, связанные с обращением с облученным ядерным топливом (ОЯТ) и РАО. Основной вклад в удельную активность жидких радиоактивных отходов (ЖРО), образующихся при переработке ОЯТ, вносят долгоживущие радионуклиды ^{137}Cs и ^{90}Sr . Согласно концепции, разработанной МАГАТЭ, РАО любого агрегатного состояния должны быть переведены в отверждённые формы. Перспективным методом переработки ЖРО может стать совместное фракционное выделение цезия и стронция из ЖРО с использованием неорганических сорбентов, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к матричным материалам и пригодных для окончательного захоронения. Такой метод выделения может обеспечить высокую прочность удерживания радионуклидов в иммобилизованных продуктах и позволит хранить долгоживущие радионуклиды в минимальном объёме. На кафедре радиохимии и прикладной экологии УрФУ разработан способ получения и исследованы некоторые сорбционные свойства поверхностно-модифицированных сорбентов, представляющих перспективы для решения задач переработки ЖРО.

Данная работа посвящена исследованию закономерностей поверхностного модифицирования гидратированного диоксида титана ферроцианидами, выявлению роли модифицирования в получении высокоспецифичных, селективных сорбентов, обладающих устойчивостью к выщелачиванию радионуклидов, исследованию химизмов сорбции цезия и стронция, разработке способов практического применения сорбентов для дезактивации различных типов ЖРО, радиохимического анализа, а также изучению возможности использования

ферроцианидных сорбентов на основе гидратированного диоксида титана в качестве матрицы для иммобилизации радионуклидов с целью их долговременного хранения или окончательного захоронения.

Работа выполнена по программе Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы» (соглашение № [14.A18.21.0313](#)), по заказу Федерального агентства по образованию в рамках проектов «Системный анализ и моделирование закономерностей межфазного распределения вещества в процессах синтеза, исследования свойств и применения новых сорбционных материалов» и «Теоретическое и экспериментальное исследование процессов поверхностного модифицирования сорбционно-активных носителей и применения сорбентов на их основе», а также при поддержке индивидуального гранта на проведение научных исследований молодыми учёными УрФУ № 2.1.1.1./32 в рамках выполнения п. 2.1.1.1. Плана реализации мероприятий Программы развития УрФУ на 2010 – 2020 годы.

Цель работы. Разработка поверхностно-модифицированных ферроцианидных сорбентов для концентрирования и иммобилизации радионуклидов, переработки жидких радиоактивных отходов. В соответствии с поставленной целью, в работе решаются следующие **задачи**:

- с применением физико-химических методов исследовать и описать процессы, протекающие при поверхностном модифицировании гидратированного диоксида титана ферроцианидами, идентифицировать образующиеся соединения;
- определить химизмы сорбции цезия смешанным ферроцианидом никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана, выявить факторы, обуславливающие высокую специфичность и ёмкость сорбента;
- изучить селективность сорбента к цезию и стронцию на фоне элементов-аналогов, выявить возможность извлечения других долгоживущих радионуклидов;

- оценить возможность применения сорбента для дезактивации ЖРО различного состава, в качестве матрицы для иммобилизации цезия и стронция, для концентрирования цезия в методах радиохимического анализа природных вод и технологических растворов.

Научная новизна работы

1. Впервые с применением физико-химических методов исследования определены закономерности термического и поверхностного химического модифицирования гидратированного диоксида титана ферроцианидами. Экспериментально доказано, что перевод исходного сорбента Т-5 в H^+ - Na^+ -форму протекает по ионообменному механизму, а при насыщении сорбента Т-5 никелем происходит хемосорбция никеля с его локальным гидролизом. Установлено, что оптимизация количества равномерно распределенных центров кристаллизации приводит к образованию высокодисперсной фазы ферроцианида никеля-калия (удельная поверхность составляет до $130 \text{ м}^2/\text{г}$), что обеспечивает большее количество доступных для цезия сорбционных центров. Показано, что в фазе сорбента, в зависимости от концентрации ферроцианида калия, могут образовываться такие труднорастворимые соединения как $K_2Ni[Fe(CN)_6]$, $K_2Ni_3[Fe(CN)_6]_2$, $K_2(TiO)[Fe(CN)_6]$ и молекулярно адсорбированный ферроцианид калия $K_4Fe(CN)_6$.

2. Установлено, что наиболее вероятным химизмом сорбции цезия в области концентраций более 50 мг/л является осаждение смешанного ферроцианида никеля-цезия в поровом пространстве сорбента, что обуславливает высокую ёмкость (до 270 мг/г) сорбента по отношению к цезию; показана возможность направленного синтеза сорбентов, обладающих высокой специфичностью и ёмкостью.

3. Установлено влияние концентрации цезия в растворе на селективность сорбции в присутствии NH_4^+ . Впервые показано, что в определённых областях концентраций цезия и аммония, соответственно в парах $2 \cdot 10^{-7} \div 5 \cdot 10^{-4} \text{ мг/л}$ и до $0,01 \text{ моль/л}$; $5 \cdot 10^{-3} \div 5 \text{ мг/л}$ и до $0,1 \text{ моль/л}$, влияние аммония на сорбцию цезия отсутствует, и сорбция цезия и аммония протекает по независимым механизмам. При

более высоких концентрациях компонентов ион аммония выступает конкурентом при сорбции цезия, что приводит к снижению коэффициента распределения цезия. При концентрации цезия в растворе более 50 мг/л цезий и аммоний поглощаются совместно за счёт соосаждения в фазе смешанных ферроцианидов в поровом пространстве сорбента.

4. Показано, что сорбент Т-55 является эффективной матрицей для иммобилизации радионуклидов цезия и стронция. Впервые определены скорости выщелачивания цезия и стронция из насыщенных радионуклидами образцов различными типами вод в условиях длительного хранения. При использовании в качестве выщелачивателя дистиллированной воды скорости выщелачивания составляют для цезия от $3,7 \cdot 10^{-10}$ до $8,2 \cdot 10^{-12}$ г/(см²·сут), для стронция от $1,8 \cdot 10^{-10}$ до $1,2 \cdot 10^{-12}$ г/(см²·сут); при использовании в качестве выщелачивателя водопроводной воды для стронция – от $1,4 \cdot 10^{-11}$ до $1,5 \cdot 10^{-12}$ г/(см²·сут).

Практическая значимость.

1. Результаты исследования свойств смешанного ферроцианида никеля-калия на основе гидратированного гидроксида титана позволяют рекомендовать его для переработки жидких радиоактивных отходов различного состава (кислых, щелочных, высокосолевых, содержащих ПАВ и комплексообразователи); предложен способ применения.

2. Впервые определены скорости выщелачивания цезия и стронция из насыщенных радионуклидами образцов различными типами вод в условиях длительного хранения. Показано, что сорбент является надёжной матрицей, пригодной для иммобилизации радионуклидов цезия и стронция, позволяющей обеспечивать низкие скорости выщелачивания радионуклидов в условиях длительного хранения или окончательного захоронения иммобилизованных радионуклидов.

3. С использованием смешанного ферроцианида никеля-калия на основе гидратированного гидроксида титана предложен метод анализа природных вод на радионуклиды цезия, а также разработаны подходы и предложена схема определения суммарной удельной α -активности вод и донных осадков бассейнов вы-

держки БАЭС в условиях высокой суммарной β -активности фаз, обусловленной наличием радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{90}Y .

Личный вклад автора состоит в анализе литературных источников по исследуемой проблеме, формулировке цели работы и решаемых задач, разработке основных методик проведения экспериментов и их постановке, математической обработке, обобщении и анализе экспериментальных данных, предложении рекомендаций по практическому использованию полученных сведений. Ряд экспериментальных данных получен совместно с соавторами опубликованных работ.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования процессов, протекающих при поверхностном модифицировании гидратированного диоксида титана ферроцианидами, идентификации сорбционных центров смешанного ферроцианида никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана (сорбента Т-55).

2. Совокупность результатов теоретических и экспериментальных исследований химизмов сорбции цезия сорбентом Т-55, оценки их влияния на специфичность и ёмкость сорбента.

3. Результаты исследования селективности сорбции цезия и стронция сорбентом Т-55 в присутствии элементов аналогов, актиноидов.

4. Результаты исследования возможности использования сорбента Т-55 для дезактивации ЖРО различных типов, применения в качестве матрицы для иммобилизации радионуклидов цезия и стронция, а также для радиохимического анализа.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на зарубежных научных конференциях: SCI Conference: IEX 2008 U. K., London (2008), VIII Finnish-Russian Symposium on Radiochemistry, Finland, Turku (2009), Das internationale Simposium Euro-eco hannover 2010 “Okologische, technologische und rechtliche Aspekte der Lebensversorgung”. German, Hannover (2010), а также на российских конференциях: IV и V молодежной научно-практической конференции «Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы» (2007,

2009), III, IV и V Российских школах по радиохимии и ядерным технологиям (2008, 2010, 2012), Шестой и Седьмой Российских конференциях по радиохимии «Радиохимия-2009, 2012» (2009, 2012), Всероссийской конференции «Радиохимия - наука настоящего и будущего» (2011).

Публикации. По результатам работы опубликовано 28 печатных работ, в том числе 9 статей в российских и зарубежных реферируемых изданиях, рекомендованных ВАК, 5 публикаций в сборниках материалов зарубежных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературных источников, экспериментальной части, выводов, библиографического списка. Работа изложена на 163 страницах машинописного текста, иллюстрирована 55 рисунками и 26 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 192 ссылки.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность совершенствования технологий обращения с ЖРО, которая связана с необходимостью переработки ранее накопленных и вновь образующихся отходов.

Первая глава посвящена обзору литературных данных об основах обращения с РАО, методах переработки ЖРО. Особое внимание уделено сорбционному методу переработки ЖРО, дан обзор природных и искусственных неорганических сорбентов, используемых для сорбции радионуклидов цезия. Рассмотрены типы сорбционных центров и химизмы сорбции, характерные для ферроцианидных сорбентов. Кроме того, проанализированы литературные данные о методах иммобилизации РАО, среди которых особое внимание уделено вопросам обращения с отработанными сорбентами. На основе проведенного обзора литературных данных в последнем разделе обоснована цель и сформулированы основные задачи исследований работы.

В главе 2 описан метод и приведены результаты исследования процессов, протекающих при поверхностном модифицировании гидратированного диоксида

титана ферроцианидами, с применением физико-химических методов: инфракрасная спектрометрия (ИК-спектрометрия), спектрометрия комбинационного рассеяния (КР-спектрометрия), рентгенофазовый анализ (РФА), метод определения удельной площади поверхности, термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), Мёссбауэровская спектроскопия, метод радиоактивных индикаторов. Описаны приборы и методы исследования.

Для получения смешанных ферроцианидов никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана был использован метод термического и химического модифицирования, включающий следующие стадии:

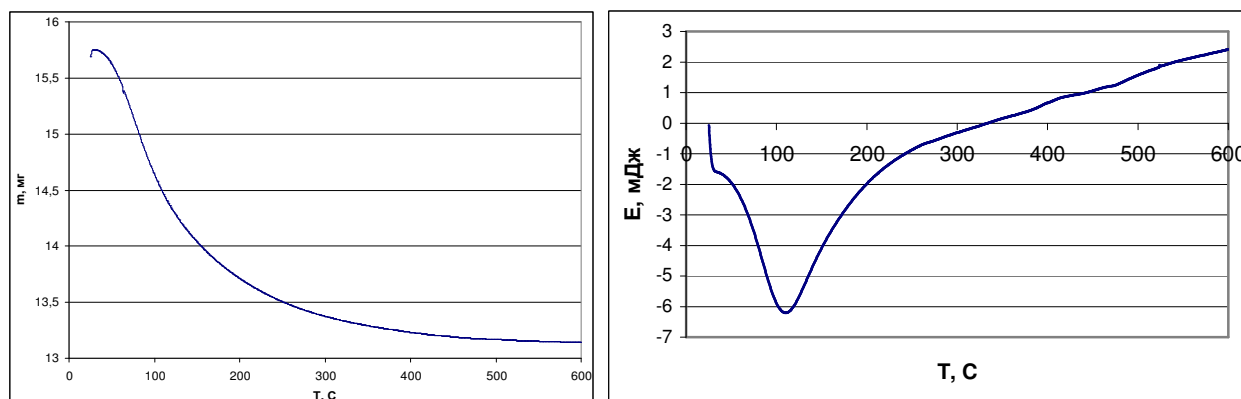
1. Перевод исходного носителя (гидратированного диоксида титана марки Т-5, производство ЗАО ПНФ «Термоксид») в солевую форму.
2. Термообработка для увеличения механической прочности.
3. Насыщение носителя ионами Ni^{2+} .
4. Обработка насыщенного никелем носителя раствором $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ для получения смешанных ферроцианидов.

Были получены четыре образца сорбента, содержащие после первой стадии модифицирования разные количества никеля в своём составе: образцы 1 и 2 – 14 мг $\text{Ni}/\text{г}$, образец 3 – 28 мг $\text{Ni}/\text{г}$, образец 4 – стадия 3 модифицирования отсутствовала. Условия проведения четвёртой стадии модифицирования были одинаковыми для образцов 2–4.

С помощью метода ИК-спектрометрии показано, что после проведения первой стадии модифицирования не появляются новых соединений с ковалентной связью, а перевод сорбента в H^+ - Na^+ -форму протекает исключительно по ионообменному механизму; данный процесс можно представить в виде следующих реакций (подчеркнутое означает твердую фазу):



Проведённые исследования кинетики и тепловых эффектов протекающих при термообработке образца сорбента Т-5 в H^+ - Na^+ -форме (рисунок 1). показали, что при прокаливании происходят несколько основных процессов.



а)

б)

Рисунок 1 – Исследование термического поведения сорбента Т-5:

а) термогравиметрическая кривая, б) кривая ДСК

Наиболее значимым является удаление адсорбированной воды, которому соответствует мощный эндотермический эффект в интервале температур $55 \div 200$ °С. При температурах прокалки от 385 °С и выше наблюдаются тепловые эффекты, связанные со структурными переходами в фазе оксида титана, такими как увеличение размеров кристаллитов, закрытие микропор и постепенный переход анатаза в рутил, что приводит к уменьшению удельной поверхности и снижению количеств доступных сорбционных центров. Из этого следует вывод, что оптимальная температура термообработки должна составлять 380 °С.

Основным методом исследования 3 и 4 стадии модифицирования стал метод ИК-КР-спектроскопии. Образцы для проведения анализа отбирали на каждой стадии синтеза. Общий вид ИК-спектров различных образцов сорбентов приведен на рисунке 2. Сравнительный анализ ИК-спектров позволил предположить, что при проведении третьей стадии модифицирования происходит хемосорбция никеля с его локальным гидролизом; химизм сорбции в целом соответствует уравнению реакции (3):



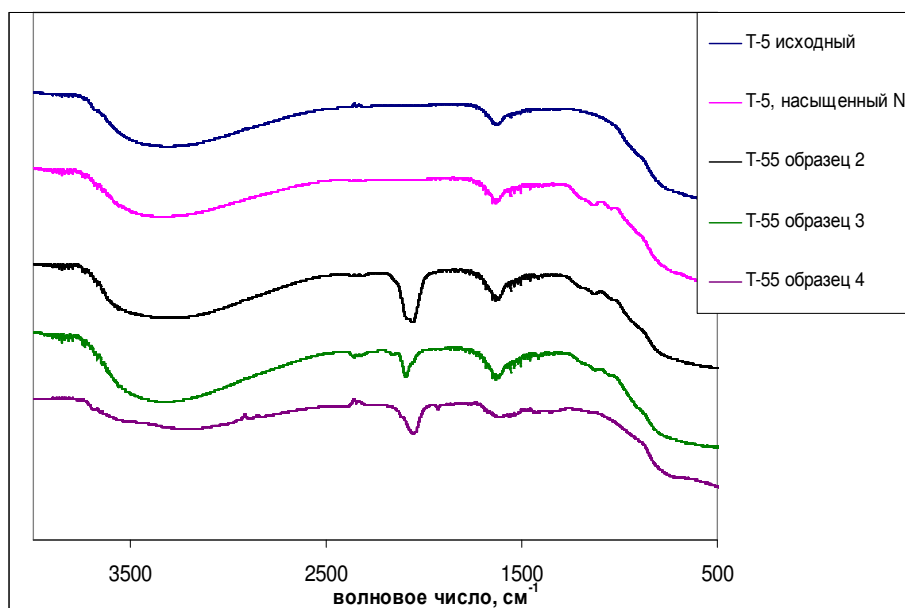
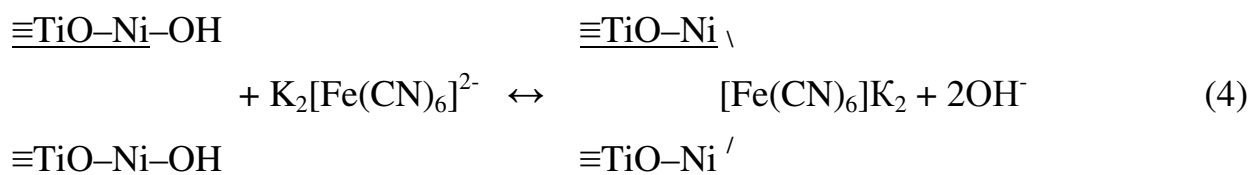


Рисунок 2 – ИК-спектры образцов сорбентов на различных стадиях модифицирования

Кроме того, проведенные исследования свидетельствуют в пользу того, что внедряемые в сорбент Т-5 ионы никеля способствуют гидроксилированию поверхности сорбента за счет наличия относительно слабо связанных группировок OH^- и создают дополнительную возможность анионного обмена на ферроцианид-ион:



В работе была получена изотерма сорбции никеля сорбентом Т-5 в $\text{H}^+\text{-Na}^+$ форме, прокаленном при 380°C , при исходных концентраций Ni 10^{-5} – 20 мг/л с применением метода радиоактивных индикаторов с использованием метки ^{63}Ni . Определено, что время установления сорбционного равновесия составляет не более 1 недели, а коэффициент распределения никеля для сорбента Т-5 составляет $10^{(3,5 \pm 0,6)}$ мл/г.

Благодаря наличию железа в составе ферроцианидной группировки, для изучения особенностей 4-й стадии модифицирования был использован эффект Мёссбауэра. На рисунке 3 представлены Мёссбауэровские спектры сорбента Т-

55 и синтезированных образцов сравнения $K_2Ni[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ и $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

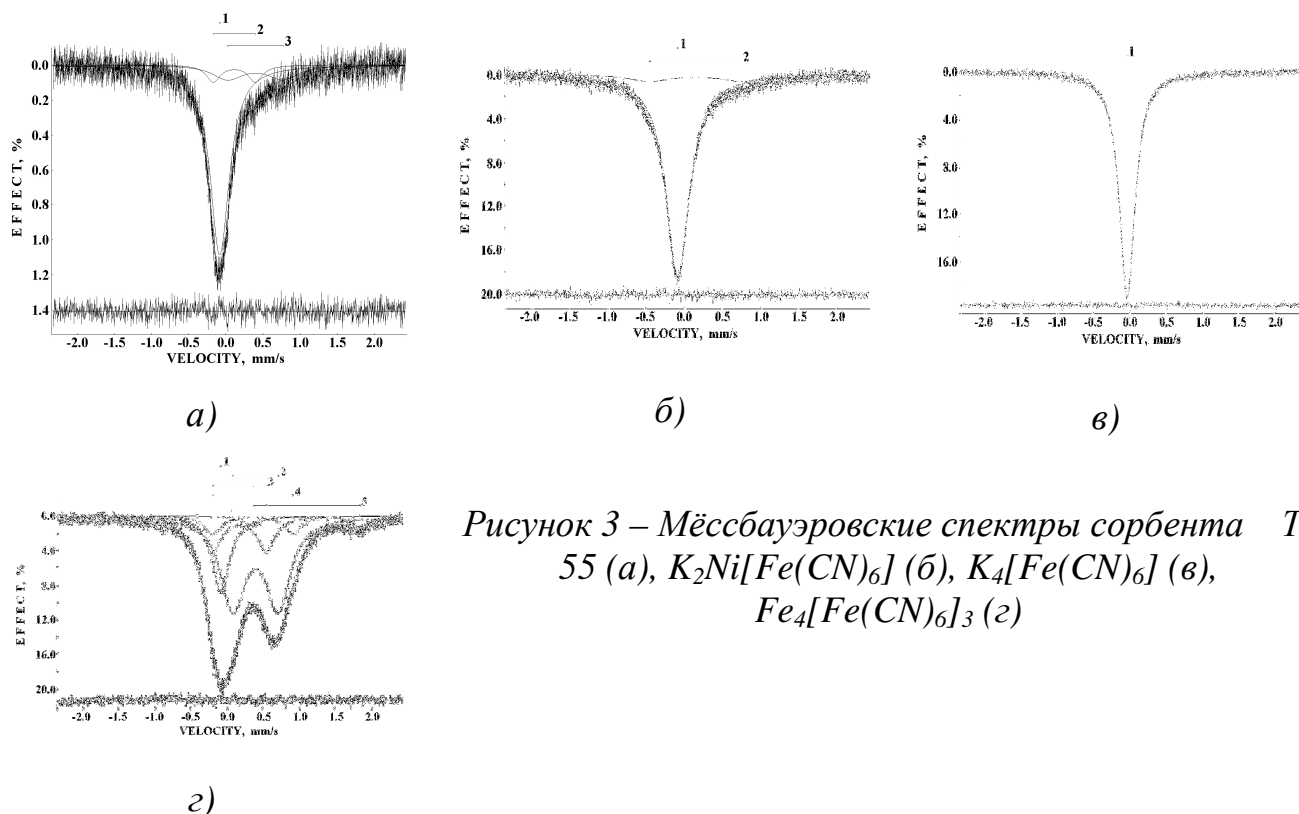


Рисунок 3 – Мёссбауэровские спектры сорбента Т-55 (а), $K_2Ni[Fe(CN)_6]$ (б), $K_4[Fe(CN)_6]$ (в), $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (г)

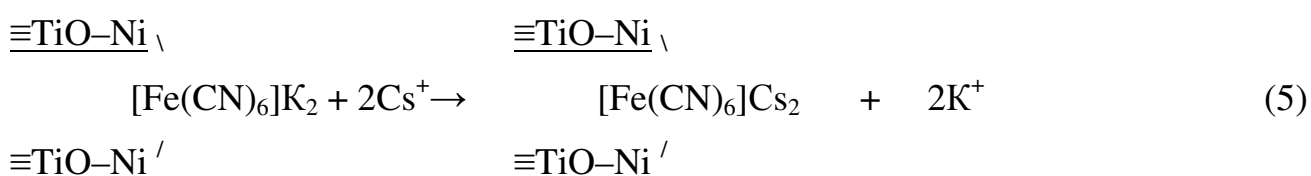
Результаты обработки Мёссбауэровского спектра сорбента Т-55 показали наличие трех компонентов спектра: одного синглета и двух слабых дублетов; это указывает на то, что в результате модифицирования в сорбенте Т-55 присутствует до 3 различных железосодержащих соединений. Величины изомерного сдвига основных синглетных линий ($-0,083 \pm 0,005$ мм/с (сорбент Т-55), $-0,084 \pm 0,005$ мм/с ($K_2Ni[Fe(CN)_6]$) и $-0,036 \pm 0,005$ мм/с ($K_4[Fe(CN)_6]$)) указывают на то, что $K_2Ni[Fe(CN)_6]$ является основным железосодержащим компонентом в сорбенте Т-55, а кристаллизации $K_4[Fe(CN)_6]$ в порах сорбента в процессе модифицирования не происходит. Два слабых дублета в спектре сорбента Т-55 свидетельствуют о наличии в составе сорбента трехвалентного железа, скорее всего, в виде феррицианид-иона или Fe^{3+} , которые могут появляться вследствие окисления ферроцианид-иона из-за повышенной температуры и окислительных условий при 4-й стадии модифицирования. Тем не менее, отсутствие совпадений компонентов спектра сорбента Т-55 с компонентами спектра $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ указывает

на отсутствие формирования этого соединения в чистом виде, что также подтверждается ИК-спектроскопией.

Глава 3 посвящена исследованию химизмов сорбции цезия сорбентом Т-55 в различных областях концентраций цезия, а также идентификации сорбционных центров сорбента Т-55.

Для исследования химизмов сорбции использовали методы теоретического и экспериментального моделирования. На экспериментально полученной изотерме сорбции цезия сорбентом Т-55 можно различить три прямолинейных участка, что говорит о наличии у сорбента трёх типов специфичных к цезию сорбционных центров, каждый из которых характеризуется своими значениями коэффициента распределения цезия (K_d) и статической обменной ёмкости (СОЕ). Центры реализуют свою ёмкость в различных областях концентраций цезия. Экспериментально полученную изотерму сорбции аппроксимировали изотермой Ленгмюра, для объяснения наблюдаемых закономерностей проводили кинетические исследования в области высоких концентраций цезия, а также привлекали результаты ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и определения удельной поверхности.

Было показано, что заполнение сорбционных центров первого и второго типа хорошо аппроксимируется уравнением Ленгмюра. Для третьего типа сорбционных центров закон Генри не выполняется и тангенс угла наклона прямолинейного участка равен ($0,48 \pm 0,08$). Очевидно, что изотерма Ленгмюра не может быть использована для описания сорбции цезия в области концентраций свыше 50 мг/л, и химизм сорбции в этой области отличается от химизмов сорбции цезия при более низких концентрациях. В главе 2 было показано, что сорбционный центр I типа представляет собой фазу смешанного ферроцианида никеля-калия. Предположительно химизм сорбции может быть представлен как:



Цезий легко замещает ионы калия и, возможно, часть ионов никеля, находящихся в межкристаллических пустотах матрицы. Последнее объясняется некоторой неравноценностью связей между атомами никеля Ni(II) и группой $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Вторым сорбционным центром является ферроцианид титана. Предположительно это могут быть фазы $\text{K}_2(\text{TiO})[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2(\text{TiO})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ и менее вероятно $\text{K}_4\text{Ti}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, так как образование последнего приводит к деструкции основы (гидратированного диоксида титана) и снижению прочностных характеристик, а сорбент обладает высокой механической прочностью. Возможный химизм сорбции: обмен цезия на ионы калия или H_3O^+ , находящиеся в структурных пустотах.



Для идентификации сорбционных центров третьего типа и описания химизма сорбции дополнительно были привлечены физико-химические методы исследования. Полученные электронные фотографии исходного и насыщенного Cs^+ образцов сорбента Т-55 (рисунок 4), позволяют увидеть на поверхности сферической гранулы исходного образца сорбента Т-55 фазу со сложной иерархической структурой (рисунок 4а). При насыщении сорбента цезием происходит исчезновение этой фазы (рисунок 4б) и полное изменение текстуры поверхности гранулы сорбента, связанное, вероятно, с химическим преобразованием поверхности и возможным перерождением фазы.

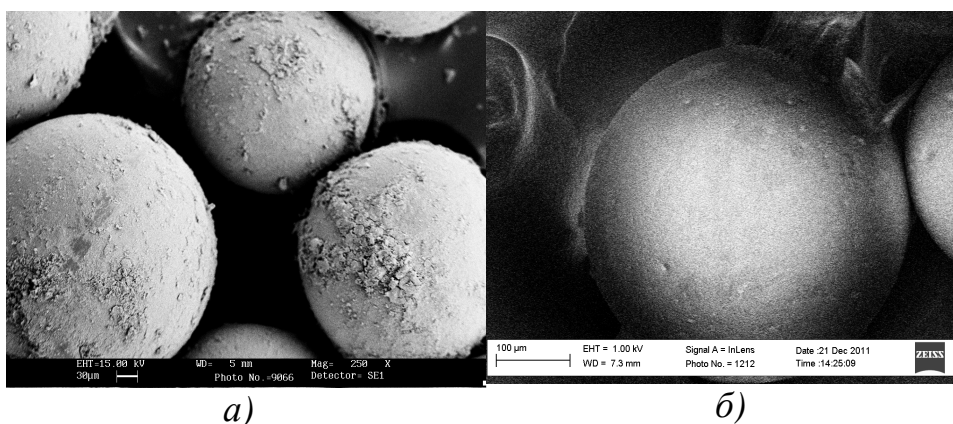
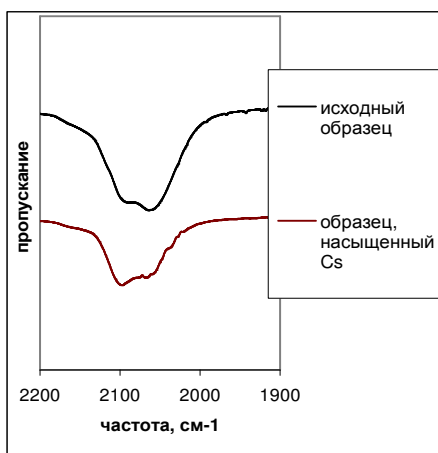
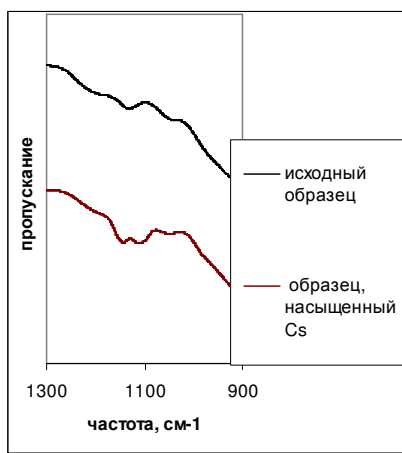


Рисунок 4 – Текстура поверхности сорбента Т-55: исходный (а) и насыщенный цезием (б)

Подтверждают химическое преобразование фазы и появление нового соединения также ИК-спектры образцов сорбента Т-55 исходного и насыщенного цезием, приведённые на рисунке 5.



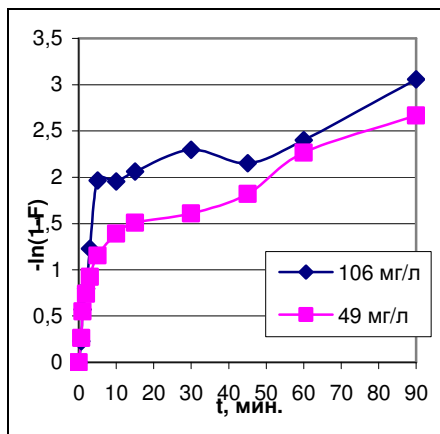
а)



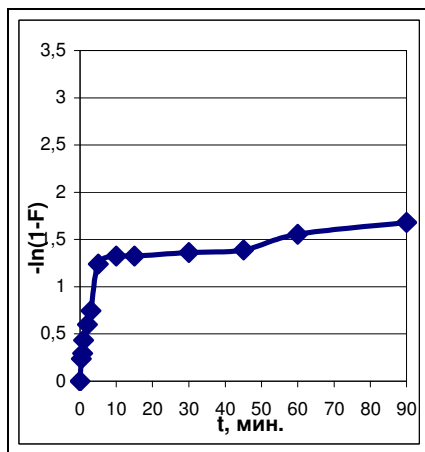
б)

Рисунок 5 – ИК-спектры образцов сорбента Т-55 исходного (а) и насыщенного цезием (б)

Предположительно, химизмом сорбции в области высоких концентраций цезия (более 50 мг/л) является осаждение ферроцианидов никеля-цезия с выделением в фазе сорбента. Для уточнения химизма сорбции в области концентраций цезия более 50 мг/л была изучена кинетика сорбции цезия сорбентом Т-55, а также прокаленным сорбентом Т-5 в H^+Na^+ форме, насыщенным никелем до удельного содержания 10,7 мг/г. При исследовании кинетики сорбции цезия сорбентом Т-5 были смоделированы эксперименты с введением в раствор $K_4Fe(CN)_6$ (рисунок 6).



а)



б)

Рисунок 6 – Кинетические кривые сорбции цезия из водопроводной воды с концентрацией цезия 100 мг/л: а – сорбентом Т-5, насыщенным никелем, с добавками ферроцианида калия; б – сорбентом Т-55

Очевидно, что характер кинетической кривой сорбции цезия сорбентом Т-55 (рисунок 4 б) аналогичен тем, что представлены на рисунке 4 а. В течение первых пяти минут сорбция протекает весьма интенсивно, после чего резко замедляется, практически прекращается. Константы скорости сорбции цезия сорбентом Т-55 и гидратированным диоксидом титана, насыщенным никелем (в присутствии 49 мг/л $[K_4Fe(CN)_6]$) на I стадии совпадают в пределах погрешно-

сти. Небольшое отличие в константах скорости на второй стадии сорбции может быть связано с отличием скорости доставки ферроцианид-ионов в приповерхностный слой сорбента. В случае сорбента Т-55 ферроцианид-ионы локализованы в поровом пространстве сорбента и приповерхностном слое, что гарантирует быструю и почти полную реализацию механизма осаждения фазы смешанного ферроцианида никеля-цезия. В случае проведения модельного эксперимента, имитирующего выделения ферроцианид-ионов в жидкую фазу, в процессе взаимодействия сорбента и раствора, мы вводим ферроцианид-ионы в раствор, с их равномерным распределением во всём объёме раствора, что может обуславливать несколько более затянутую II стадию сорбции. Возможность образования в процессе сорбции цезия новой фазы (осаждение смешанного

ферроцианида никеля-цезия)

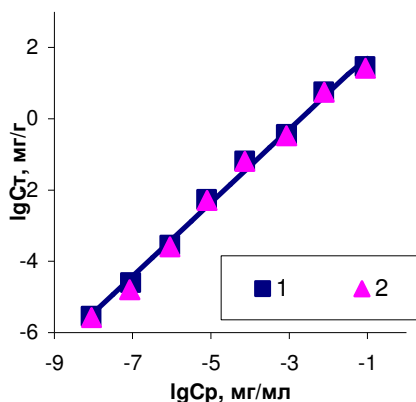
Таблица 1 – Удельная поверхность образцов смешанного ферроцианида никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана

Образец	$S_{уд} \pm \Delta S_{уд}$, м ² /г
исходный образец	123 \pm 2,5
образец, насыщенный Cs	158,3 \pm 1,5

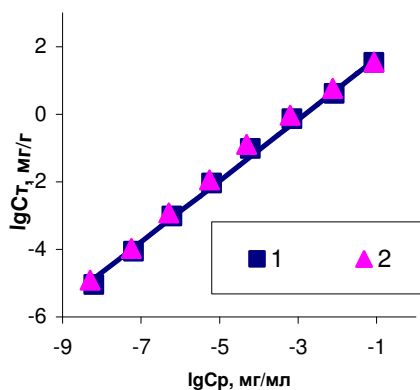
подтверждает также возрастание удельной поверхности насыщенного цезием сорбента Т-55 на 23% (см. таблицу 1), приведённые на рисунке 4 электронные фотографии образцов и результаты ИК-КР-спектроскопии.

В главе 4 рассматривается исследование селективности сорбции цезия и стронция сорбентом Т-55 на фоне ионов-аналогов, а также изучена статика сорбции актиноидов (урана (VI) и тория) сорбентами Т-5 и Т-55.

На рисунке 7 приведены изотермы сорбции стронция сорбентами Т-5 и Т-55. Значения коэффициентов распределения стронция для сорбентов, а также их статические обменные емкости в пределах погрешности совпадают и составляют для сорбентов Т-5 и Т-55 соответственно: $10^{(2,8 \pm 0,2)}$ мл/г, 26 мг/г и $10^{(2,7 \pm 0,2)}$ мл/г, 34 мг/г. Полученные результаты исследований позволяют сделать вывод, что при поверхностном модифицировании гидратированного диоксида титана в смешанный ферроцианид никеля калия сохраняются сорбционные центры специфичные к стронцию.



а)



б)

Рисунок 7 – Изотермы сорбции стронция сорбентами Т-5 (а) и Т-55 (б) из водопроводной воды при $pH=7,8\pm0,2$: 1- время контакта фаз 1 неделя, 2- время контакта фаз 2 недели

Линейный вид изотермы сорбции стронция (рисунок 7), а также данные ИК-спектроскопии являются подтверждением того, что сорбция стронция происходит по ионообменному механизму. Отличие вида кривых «S – pH» (рисунок 8) позволяет также предположить, что при модифицировании сорбента Т-5 уменьшается количество кислотных групп, диссоциирующих при $pH = 5\div6$ – ионов H_3O^+ . Результаты исследований селективности сорбции стронция на фоне кальция показали, что селективность зависит от pH раствора. Так, из водных растворов с $pH=5\div6$ сорбция стронция сорбентом Т-55 протекает селективно: кальций сорбентом не извлекается и коэффициент распределения стронция не зависит от концентрации кальция в растворе. В то же время в области значений $pH = 7\div8$ сорбция стронция сорбентом Т-55 не является селективной. Кальций при $pH=7,0\pm0,2$ сорбируется с коэффициентом распределения $10^{(2,3\pm0,6)}$ мл/г, совпадающим в пределах погрешности с коэффициентом распределения кальция гидратированным диоксидом титана марки Т-5. До концентрации кальция 2 г/л сорбция стронция не зависит от концентрации кальция в растворе, при более высокой концентрации прослеживается конкурентное влияние кальция на сорбцию стронция.

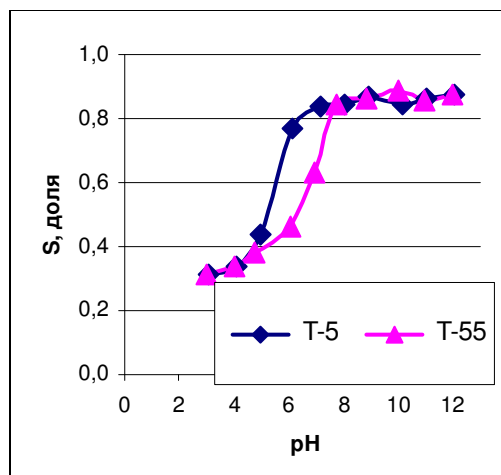


Рисунок 8 – Зависимость степени извлечения Sr^{2+} сорбентами Т-5 и Т-55 от pH

Эксперименты по изучению селективности сорбции цезия показали отсутствие влияния на сорбцию цезия концентрации ионов Na^+ и K^+ . Аммоний, обладая наиболее близким к цезию ионным радиусом, подавляет сорбцию цезия при концентрациях аммония более 0,01 моль/л. В то же время, в определённых областях концентраций цезия и аммония, соответственно в парах $2 \cdot 10^{-7} \div 5 \cdot 10^{-4}$ мг/л и до 0,01 моль/л; $5 \cdot 10^{-3} \div 5$ мг/л и до 0,1 моль/л, влияние аммония на сорбцию цезия отсутствует (см. рисунок 9), а сорбция цезия и аммония протекает по независимым механизмам.

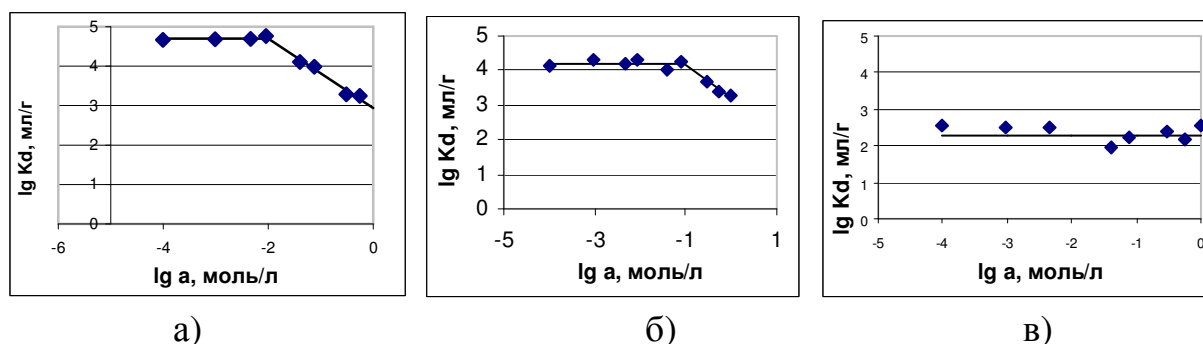
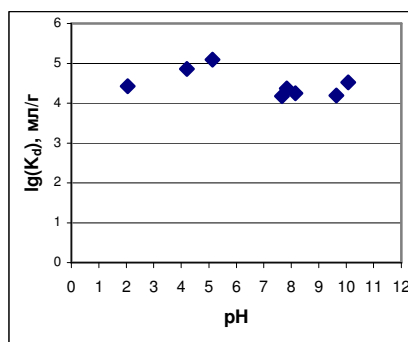


Рисунок 9 – Зависимости K_d цезия сорбентом Т-55 от активности ионов NH_4^+ в растворе: ^{137}Cs без носителя (а); концентрация цезия 10^{-3} мг/л (б); 100 мг/л (в)

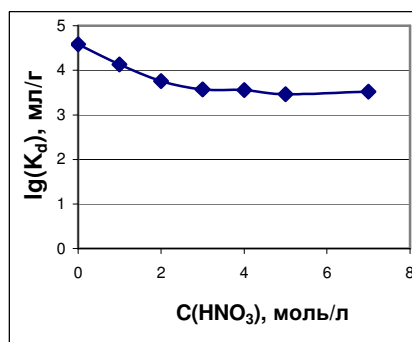
Экспериментально определенные коэффициенты распределения урана (VI) и тория для сорбентов Т-5 и Т-55 совпадают в пределах погрешности и составляют для урана - $10^{(3,0 \pm 0,8)}$ мл/г, для тория - $10^{(2,8 \pm 1,6)}$ мл/г.

Глава 5 посвящена исследованию возможности применения смешанного ферроцианида никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана для переработки различных типов ЖРО, в качестве матрицы для иммобилизации радионуклидов, а также для концентрирования цезия в радиохимическом анализе.

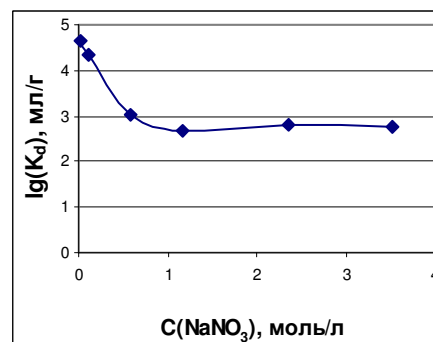
Было изучено влияние концентраций различных веществ в ЖРО на сорбцию цезия сорбентом Т-55. Результаты показали, что сорбент Т-55 можно эффективно использовать для извлечения цезия из сильноокислых (до 7 моль/л HNO_3), слабощелочных (до $\text{pH} = 11$) и высокосолесодержащих (до 10 г/л NaNO_3) растворов, а также для очистки загрязненных цезием вод, содержащих ПАВ (до 1 г/л) и ЭДТА (до 0,05 моль/л) (см. рисунок 10).



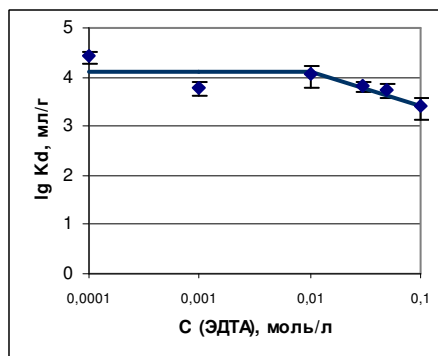
а)



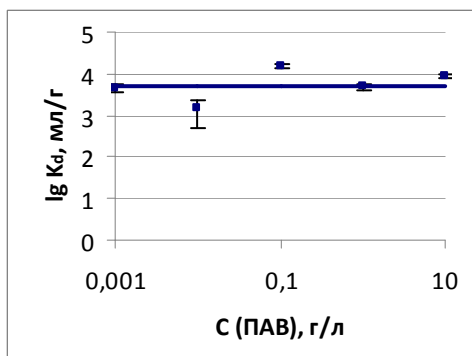
б)



в)



г)



д)

Рисунок 10 – Зависимости коэффициентов распределения цезия от pH раствора (а), концентраций HNO_3 (б), NaNO_3 (в), ЭДТА (г), ПАВ (д)

Наиболее сильное отрицательное влияние на сорбцию цезия оказывают щелочные растворы. Проведенные эксперименты показали, что при выдерживании сорбента в растворе с концентрацией NaOH 0,01 моль/л в течение суток происходит разрушение фазы ферроцианида.

Исследована устойчивость насыщенного цезием и стронцием сорбента Т-55 к выщелачиванию. Химическую стойкость насыщенных образцов сорбента определяли методом длительного выщелачивания по методике ГОСТ Р 52126-2003. В качестве выщелачивающих растворов были использованы дистиллированная вода, водопроводная вода и имитат морской воды. На рисунке 11 приведена типичная кривая выщелачивания цезия из сорбента Т-55. Исследовано термическое поведение насыщенного цезием сорбента Т-55 (рисунок 12), а также получена зависимость степени выщелачивания цезия от температуры прокаливания сорбента (таблица 2).

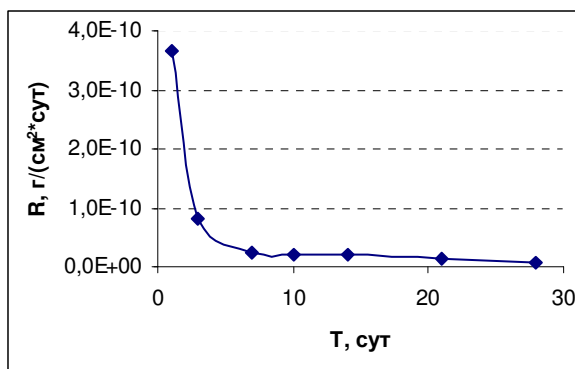


Рисунок 11 – Зависимость скорости выщелачивания цезия дистиллированной водой из насыщенного образца сорбента Т-55, высушенного при 20°C, от времени

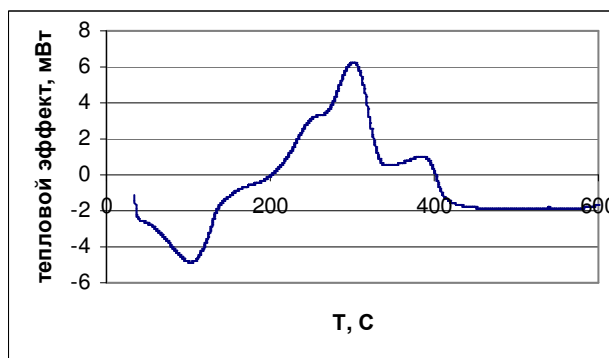


Рисунок 12 – Кривая ДСК насыщенного цезием образца сорбента Т-55

Таблица 2 – Потери при прокаливании, скорости (R) и суммарные степени выщелачивания цезия из сорбента Т-55 при различных температурах прокалки

Температура прокалки, °C	R , г/см ² *сут	Потери цезия при прокаливании, %	Степень выщелачивания за первые сутки, %	Суммарная степень выщелачивания за 28 суток, %
100	$1,1 \cdot 10^{-10}$	6,53	1,69	4,78
150	$1,7 \cdot 10^{-11}$	11,07	9,80	14,50
200	$4,2 \cdot 10^{-11}$	7,57	67,08	73,15

Результаты экспериментов показали хорошую устойчивость насыщенных образцов к выщелачиванию цезия, а также их термическую стойкость до 100 – 120 °C.

На основании полученных результатов предложено использовать сорбент Т-55 для очистки от цезия широкого спектра ЖРО различного состава и уровней активности, иммобилизации радионуклидов цезия и стронция для последующего долговременного хранения или окончательного захоронения.

Также предложено использовать сорбент Т-55 в радиохимическом анализе различных водных сред для выделения и концентрирования радионуклидов цезия. Экспериментально показана возможность десорбции цезия с насыщенного сорбента раствором 5 М NaOH; определено, что выход цезия на стадии сорбции составляет не менее 99,5%, а на стадии десорбции – 96,5%.

Выводы

1. Разработан способ синтеза поверхностно-модифицированных ферроцианидных сорбентов для концентрирования и иммобилизации радионуклидов, переработки жидких радиоактивных отходов. С применением физико-химических методов исследованы процессы, протекающие при поверхностном модифицировании гидратированного диоксида титана ферроцианидами. Показано, что перевод гидратированного диоксида титана в солевую форму протекает по ионообменному механизму. При термообработке удаляется адсорбированная вода, происходит закрытие микропор и увеличение размеров кристаллитов, постепенный переход анатаза в рутил, что приводит к уменьшению удельной поверхности и снижению количества доступных сорбционных центров. При насыщении сорбента никелем происходит хемосорбция никеля с его локальным гидролизом и гидроксилирование поверхности. Идентифицированы соединения, образующиеся в фазе сорбента на последней стадии модифицирования при обработке ферроцианидом калия.

2. Исследованы статика и кинетика сорбции цезия смешанным ферроцианидом никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана, химизмы сорбции цезия, выявлены факторы, обуславливающие высокую ёмкость сорбента. Установлено, что наличие у сорбента трёх типов специфичных к цезию сорбционных центров приводит к различию в химизмах сорбции в разных концентрационных областях цезия. Сорбция цезия в области концентраций от $2 \cdot 10^{-7}$ до 50 мг/л может быть описана в рамках модели ионного обмена. Предположительным химизмом сорбции цезия в области концентраций более 50 мг/л является осаждение смешанного ферроцианида никеля-цезия в поровом пространстве сорбента. Реализация механизма осаждения приводит к увеличению ёмкости до 270 мг/г и возрастанию удельной поверхности сорбента на 23% (до 158 м²/г).

3. Исследовано влияние поверхностного модифицирования на специфичность сорбента Т-55 по отношению к цезию и стронцию на фоне элементов аналогов, изучены механизмы сорбции стронция. Установлено, что влияние на сорбцию цезия ионов Na⁺ и K⁺ отсутствует, в определённых областях концен-

траций цезия и аммония влияние аммония на сорбцию цезия также отсутствует, и сорбция цезия и аммония протекает по независимым механизмам. При более высоких концентрациях компонентов ион аммония выступает конкурентом при сорбции цезия, что приводит к снижению коэффициента распределения цезия. При концентрации цезия в растворе более 50 мг/л Cs^+ и NH_4^+ поглощаются совместно за счёт соосаждения смешанных ферроцианидов в поровом пространстве сорбента. Показано, что сорбент Т-55 избирательно сорбирует стронций в присутствии кальция в области $\text{pH}=5\div 6$, что позволяет использовать его для разделения Sr и Ca. Поверхностное модифицирование сорбента Т-5 не влияет на его сорбционные свойства по отношению к U(VI) и Th.

4. Экспериментально показана возможность использования сорбента Т-55 для очистки от цезия широкого спектра ЖРО различного состава (сильнокислых, слабощелочных и нейтральных, высокосолевых, а также содержащих ПАВ и ЭДТА) и уровней активности. Определены скорости выщелачивания цезия и стронция из насыщенных радионуклидами образцов сорбента различными типами вод в условиях длительного хранения, предложено использование сорбента в качестве матрицы для иммобилизации радионуклидов цезия и стронция, а также для изготовления закрытых источников гамма-излучения на основе ^{137}Cs с удельной активностью до 10 Ки/г.

5. Предложен метод анализа природных вод на радионуклиды цезия с применением для концентрирования сорбента Т-55, а также разработаны подходы и предложена схема определения суммарной удельной α -активности вод и донных осадков бассейнов выдержки БАЭС в условиях высокой суммарной β -активности фаз, обусловленной наличием радионуклидов Cs-137, Sr-90 и Y-90.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.х.н., зав. кафедрой радиохимии и прикладной экологии Ворониной А.В. за проведённые совместные исследования, ценные рекомендации и помощь в подготовке диссертации, а также другим соавторам публикаций к.х.н. Ноговицыной Е.В. и д.х.н. Бетенекову Н.Д. за участие в исследованиях и обсуждении результатов.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Воронина, А. В. Исследование химической и термической устойчивости матрицы на основе гидроксида титана для совместной иммобилизации цезия и стронция [Текст] / А. В. Воронина, В. С. Семенищев, Н. Д. Бетенеков // Вопросы радиационной безопасности. - 2010. - № 3. - С. 54-61.
2. Воронина, А. В. Исследование ферроцианидных сорбентов на основе гидратированного диоксида титана с применением физико-химических методов [Текст] / А. В. Воронина, В. С. Семенищев, Е. В. Ноговицына, Н. Д. Бетенеков // Радиохимия. - 2012. - N 1. - С. 66-70.
3. Воронина, А. В. Влияние поверхностного модифицирования гидратированного диоксида титана на селективность по отношению к стронцию [Текст] / А. В. Воронина, В. С. Семенищев // Радиохимия. - 2013. - №1. - С. 61-64.
4. Воронина, А. В. Влияние концентрации калия, натрия и аммония на сорбцию цезия смешанным ферроцианидом никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана [Текст] / А. В. Воронина, В. С. Семенищев // Радиохимия. - 2013. - № 4. - С. 329-333.
5. Voronina, A. V. A study of ferrocyanide sorbents on hydrated titanium dioxide support using physicochemical methods [Текст] / A. V. Voronina, V. S. Semenishchev, E. V. Nogovitsyna, N. D. Betenkov // Radiochemistry. - 2012. - N 1. - P. 69-74.
6. Voronina, A. V. Effect of surface modification of hydrated titanium dioxide on its selectivity to strontium [Текст] / A. V. Voronina, V. S. Semenishchev // Radiochemistry. - 2013. - N. 1. - P. 94-97.
7. Semenishchev, V. S. The study of sorption of caesium radionuclides by "T-55" ferrocyanide sorbent from various types of liquid radioactive wastes [Текст] / V. S. Semenishchev, A. V. Voronina, A. A. Bykov // J. Radioanal. Nucl. Chem. - 2013. Vol. 295. - Issue 3. - P. 1753-1757.
8. Voronina, A. V. Influence of the concentrations of potassium, sodium and ammonium ions on the cesium sorption with mixed nickel potassium ferrocyanide sup-

ported on hydrated titanium dioxide [Текст] / A. V. Voronina, V. S. Semenishchev // Radiochemistry. - 2013. - N 4. - P. 399-403.

9. Voronina, A. V. Peculiarities of sorption isotherm and sorption chemisms of caesium by mixed nickel-potassium ferrocyanide based on hydrated titanium dioxide / A. V. Voronina, V. S. Semenishchev, E. V. Nogovitsyna, N. D. Betenkov [Текст] // J. Radioanal. Nucl. Chem. - 2013. Vol. 298. - Issue 1. - P. 67-75.

В других изданиях:

10. Betenkov, N. D. The Study of the chemical stability of Matrixes for Caesium Immobilization based on Thin-Layer Inorganic Sorbents [Текст] / N. D. Betenkov, V. S. Semenishchev, A. V. Voronina / SCI Conference: IEX 2008 Recent Advances in Ion Exchange Theory and Practice. - U. K. London: Society of Chemical Industry, 2008. - SCI Conference: IEX 2008 Recent Advances in Ion Exchange Theory and Practice. U. K., London: Society of Chemical Industry. 2008. - P. 211-214.

11. Semenishchev, V. S. The ferrocyanide sorbent for extraction of caesium radionuclides from various types of liquid radioactive wastes [Текст] / V. S. Semenishchev, A. V. Voronina, A. R. Mustaphina, A. A. Bykov, E. V. Nogovitsyna / Das internationale Simposium Euro-eco Hannover 2010 "Okologische, technologische und rechtliche Aspekte der Lebensversorgung". - 2-3 Dezember 2010. - German, Hannover: Europäische Wissenschaftliche Gesellschaft, 2010. - P. 104.

12. Semenishchev, V. S. Characterization of T-55 sorbent using ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution [Текст] / V. S. Semenishchev, A. V. Voronina, M. I. Oshtrakh / ICAME 2013 - International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect. - Opatija, 2013. - P. 126.

Подписано в печать 19.11.2013

Формат 60x84 1/16

Усл. печ. л. 1,3

Тираж 100 экз.

Заказ 4937

Отпечатано в типографии ООО «Издательство УМЦ УПИ»

г. Екатеринбург, ул. Гагарина, 35а, оф. 2 Тел.:(343) 362-91-16, 362-91-17